

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2.178.704**
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

②① N° d'enregistrement national : **73.11442**
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②② Date de dépôt 29 mars 1973, à 16 h 30 mn.
Date de la décision de délivrance..... 15 octobre 1973.
④⑦ Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 45 du 9-11-1973.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.) B 44 d 1/092; C 23 f 15/00//C 07 f 7/18.

⑦① Déposant : Société dite : DYNAMIT NOBEL AG., résidant en République Fédérale
d'Allemagne.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Harlé et Léchopiez.

⑤④ Utilisation de β -aminosilanes pour le prétraitement des surfaces.

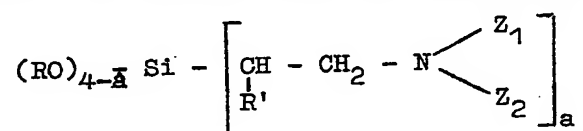
⑦② Invention de : Jurgen Amort et Heinz Nestler.

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 30 mars 1972, n. P 22 15 600.9 au nom de la demanderesse.*

La présente invention a pour objet l'application de certains aminosilanes au prétraitement de substrats métalliques et d'oxydes métalliques.

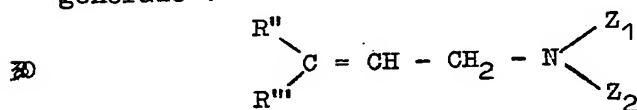
Il est connu de mettre en oeuvre des composés organosiliciques dotés de substituants amino tels que, par exemple, le γ -aminopropyltriéthoxysilane comme composés à réactivité superficielle pour un grand nombre de domaines d'application. C'est ainsi par exemple que l'utilisation de ces composés comme promoteurs d'adhérence ou agents améliorant l'adhérence entre des oxydes minéraux ou des métaux et le chlorure de polyvinyle ou des produits de polycondensation organiques tels que par exemple des résines phénol-formaldéhyde ou des résines époxy est connu. L'emploi de ces composés pour la protection contre la / ^{corrosion} de courte durée des surfaces est également connu.

On connaît des aminosilanes de formule générale



dans laquelle a est égal à 1, 2 ou 3, R est un radical alcoyle inférieur, R' un radical alcoyle éventuellement ramifié, Z_1 et Z_2 sont l'hydrogène ou des radicaux alcoyles, alcényles, cycloalcoyles ou phényles, identiques ou différents, et pouvant être éventuellement aminés.

Ces aminosilanes peuvent être obtenus par réaction en présence de composés du platine comme catalyseurs, d'hydrogénosilanes de formule générale $H_a Si(OR)_{4-a}$ avec des composés de formule générale :

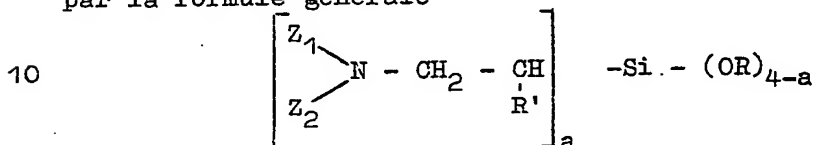


où a , R, Z_1 et Z_2 sont tels que définis ci-dessus et R'' et R''' représentent l'hydrogène ou des radicaux alcoyles identiques ou différents.

On vient de trouver à présent que les aminosilanes/peuvent être utilisés pour le prétraitement de substrats métalliques, substrats à base d'oxydes. Ce prétraitement produit une adhérence des polymères sur le support qui est au moins aussi bonne que celle obtenue avec des aminosilanes connus. De plus, lesdites surfaces sont, grâce à ce prétraitement, protégées temporairement

contre la corrosion, ce qui vaut également pour le γ -aminopropyltriéthoxysilane. Selon le brevet allemand 1.171.235, l'aminosilane n'est censé protéger les surfaces métalliques que contre la corrosion d'un liquide agressif alors que rien n'est connu au sujet de la protection contre la corrosion du composé vis-à-vis de l'air atmosphérique ou d'une température plus élevée.

Les silanes utilisables selon l'invention se caractérisent par la formule générale



et sont désignés, dans le reste de la description, sous le nom de β -aminoéthylsilanes. Dans cette formule, R représente un reste alcoyle inférieur, éventuellement alcoxylé, R' un reste alcoyle éventuellement ramifié, Z_1 et Z_2 de l'hydrogène ou des restes alcoyles, alcényles, cycloalcoyles ou phényles identiques ou différents pouvant être éventuellement aminés et a peut prendre les valeurs 1, 2 ou 3.

20 Les surfaces à base d'oxydes pour le prétraitement desquelles les β -aminoéthylsilanes sont mis en oeuvre conformément à l'invention comprennent aussi bien des surfaces d'oxydes minéraux que celles de produits synthétiques. Des exemples de produits minéraux sont l'amiante, le mica, le quartz, le corindon, la terre d'infusoires, le sable, les oxydes de fer.

Comme exemples de produits synthétiques comportant des surfaces d'oxydes, on peut citer les fibres de verre, les tissus de verre, les billes de verre, l'électrocorindon, le carbonate de calcium, le Fe_2O_3 .

30 Le fer, le zinc, l'aluminium, le magnésium, le cuivre, l'étain, le titane ainsi que leurs alliages renfermant des métaux comme constituant principal, tels que par exemple le laiton et le bronze, entrent par exemple en ligne de compte comme métaux.

Les polymères dont l'adhérence sur les surfaces précitées est améliorée par l'utilisation des β -aminoéthylsilanes conformément à l'invention comprennent des types de caoutchoucs naturels et synthétiques, des produits de polymérisation comme le chlorure de polyvinyle (CPV) ou le polyéthylène, des produits de polycondensation tels que des résines phénol-formaldéhyde durcissant à froid et à chaud et des produits de polyaddition tels

que des résines époxy ou des résines d'uréthane.

L'utilisation des silanes a lieu de façon appropriée en solution. Les β -aminoéthylsilanes sont partiellement solubles dans l'eau ou dans leurs mélanges avec des solvants organes. Comme sol-
5 vants, on peut également utiliser tous les solvants organiques usuels tels que, par exemple, des alcools, de préférence des alcools en C_2 à C_4 , des éthers, des cétones comme l'acétone ou l'éthylméthylcétone, des hydrocarbures chlorés et/ou des hydrocarbures aromatiques comme le benzène, le toluène ou le xylène, ou des essen-
10 ces. On peut également mettre en oeuvre des mélanges de ces solvants entre eux. La concentration de la solution à utiliser dépend de la solubilité des β -aminoéthylsilanes dans le solvant considéré. Un effet se manifeste déjà avec des solutions à 0,05 % en poids. La quantité de silane dans la solution se situe de pré-
15 férence entre 0,1 et 1,7 % en poids, mais on peut également utiliser des quantités jusqu'à 3,5 % en poids et davantage.

La solution de silane peut être appliquée sur la surface à traiter selon des méthodes connues telles que le trempage, la pulvérisation au pistolet, l'aspersion ou l'étendage à la brosse.
20 Lors de l'emploi de la solution comme promoteur d'adhésion, on soumet habituellement la surface métallique ou la surface à base d'oxyde à un prétraitement à l'aide du silane pour obtenir une liaison solide. Il est également possible d'obtenir le même effet en mélangeant au polymère de faibles quantités (0,1 à 5 % en
25 poids par rapport au polymère) du silane correspondant. Cette dernière technique convient par exemple dans le cas du traitement de résines à l'aide de sables de fonderie ou d'adhésifs à base de CPV ou de résines époxy.

EXEMPLE 1

30 Des filaments de verre désensimés sont immergés pendant 1 minute dans une solution aqueuse à 0,5 % d' α -méthyl- β -aminoéthyltriéthoxysilane et mis à égoutter à l'air pendant 1 heure. Les filaments de verre ainsi apprêtés sont séchés dans une étuve pendant 15 minutes à 130°C, sont ensuite entièrement imprégnés
35 d'une résine époxy, puis introduits dans des tubes en verre d'un diamètre de 4 mm et durcis pendant 2 heures à 130°C. Après extraction des baguettes cylindriques en plastique renforcé à la fibre de verre et en résine époxy (époxy-GFK) on achève leur durcissement pendant 15 heures à 130°C. La résistance à la flexion
40 des baguettes cylindriques époxy-GFK est déterminée d'après la

norme de contrôle DIN 53 452.

On détermine en outre la résistance à la flexion d'éprouvettes qui ayaient séjourné dans de l'eau bouillante pendant 2 heures et qui avaient été ensuite essuyées à sec. Cet essai correspond 5 approximativement à la contrainte subie lors d'un séjour dans l'eau à la température ambiante pendant un mois.

Dans un but de comparaison, on a effectué les mêmes essais en utilisant du γ -aminopropyltriéthoxysilane.

Résistance à la flexion de baguettes cylindriques époxy-
10 GFK en kg/cm^2

	<u>à sec</u>	<u>à l'état humide</u>
γ -aminopropyltriéthoxysilane	9400	8650
α -méthyl- β -aminoéthyltriéthoxysilane	9425	8416

15

EXEMPLE 2

Il est connu que les revêtements protecteurs en chlorure de polyvinyle adhèrent mal à l'acier, au cuivre, au zinc, à l'aluminium et à l'étain. En traitant des bandes dégraissées et décapées de ces métaux par une solution alcoolique à 2 % d' α -méthyl- β -
20 aminoéthylsilane et en durcissant ensuite la pellicule formée pendant 5 minutes à 130°C, on constate, après application d'une couche de chlorure de polyvinyle, que cette couche présente le plus souvent une adhérence de 100 % après un quadrillage suivi d'un essai d'arrachement à l'aide d'une bande adhésive alors que
25 les éprouvettes correspondantes sans prétraitement ne présentent qu'une adhérence faible.

EXEMPLE 3

Des bandes de cuivre de 15 x 8 mm sont dégraissées, décapées, traitées par une solution alcoolique à 10 % d' α -méthyl- β -
30 aminoéthyltriéthoxysilane et ensuite séchées pendant 1 heure à 130°C. L'aspect et l'essai de rayure effectué sur les bandes de cuivre traitées montrent que le prétraitement a conduit à une pellicule de silane dure et fortement adhérente. Lorsqu'on chauffe ces bandes de cuivre dans une étuve pendant 3 heures à 150°C en-
35 semble avec des feuilles de cuivre non traitées, les éprouvettes non traitées présentent une forte coloration (presque noire) tandis que les éprouvettes prétraitées conservent leur aspect.

EXEMPLE 4

Des filaments de verre désensimés sont imprégnés d'une résine époxy additionnée de 0,5 % d' α -méthyl- β -aminoéthyltrimé-

40

73 11442

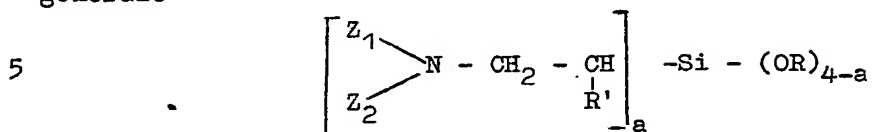
5

2178704

thoxysilane et transformés en des baguettes cylindriques d'époxy GFK comme dans l'exemple 1. Le contrôle de la résistance à la flexion à sec et après l'essai de résistance à l'eau bouillante pendant 2 heures donne, aux erreurs d'expérience près, des résultats tout à fait analogues à ceux de l'exemple 1.

REVENDICATIONS

1. Utilisation des β -aminosilanes répondant à la formule générale



où R représente un reste alcoyle inférieur, éventuellement alco-
xylé, R' un reste alcoyle éventuellement ramifié, Z₁ et Z₂ de
10 l'hydrogène ou des restes alcoyles, alcényles, cycloalcoyles ou
phényles identiques ou différents pouvant être éventuellement ami-
nés et a peut prendre les valeurs 1, 2 ou 3, pour le prétraite-
ment des surfaces métalliques et des surfaces à base d'oxydes.

2. Utilisation des β -aminosilanes selon la revendication 1
15 en vue de l'amélioration de l'adhérence des polymères sur des
surfaces métalliques ou des surfaces à base d'oxydes.

3. Utilisation des β -aminosilanes selon la revendication
1 en vue de l'obtention d'une meilleure protection contre la ^{corrosion} /
des surfaces métalliques.